



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Klassifikation: C 02 c 5/04

Gesuchsnummer: 15737/67

Anmeldungsdatum: 10. November 1967, 17 ¼ Uhr

Priorität: USA, 10. November 1966 (593299)

Patent erteilt: 15. Juli 1971

Patentschrift veröffentlicht: 31. August 1971

S

HAUPTPATENT

Universal Oil Products Company, Des Plaines (Ill., USA)

Verfahren zur Behandlung von Abwässern

James Hockstra, Evergreen Park (Ill., USA), ist als Erfinder genannt worden

1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Abwässern zwecks Beseitigung von darin enthaltenen löslichen Sulfiden durch deren Umwandlung in elementaren Schwefel und/oder in Schwefelverbindungen mit reduziertem biologischem Sauerstoffbedarf, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Abwässer in Gegenwart eines Nickel-, Eisen- oder Kobaltsulfids als festem Katalysator mit einem sauerstoffhaltigen Gas in Berührung gebracht werden.

Als Tribut der modernen Industriegesellschaft müssen große Mengen von Sulfidlösungen verschiedener Herkunft abgeleitet werden. Insbesondere stellen wäßrige Schwefelwasserstofflösungen ein unerwünschtes Nebenprodukt vieler wichtiger industrieller Verfahren der chemischen, Erdöl- und Stahlindustrie dar. Beispielsweise werden in der Erdölindustrie große Mengen Sulfidlösungen durch Verfahren wie «hydrofining», «hydrocracking», «reforming» und ähnliche hergestellt. In der Tat ist der gemeinsame Charakter all dieser Verfahren das Ausgehen von einer Erdölfraktion, einem Schieferöl, einem Steinkohlenteeröl und ähnlichem, welche in unveränderter Weise mindestens Spuren von organischen Schwefelverbindungen enthalten. Während des Ablaufs dieser Verfahren werden die organischen Schwefelverbindungen gewöhnlich in Schwefelwasserstoff oder entsprechende Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Der erhaltene Schwefelwasserstoff wird dann gewöhnlich aus dem Prozeß durch Absorption in einer geeigneten Lösung entfernt.

Zum großen Teil handelt es sich bei diesen Lösungen um wäßrige Alkalilösungen, wobei deren Ableitung wegen ihres großen biologischen Sauerstoffbedarfs als Folge des Vorliegens des Sulfidions ein Problem darstellt. Im besonderen werden beim «hydrofining»-Verfahren von Erdöldestillaten große Mengen Ammoniak und Schwefelwasserstoff hergestellt, die von einer wäßrigen Lösung, die aus dem Verfahren stammt, absorbiert werden. In ähnlicher Weise entsteht eine Sulfidlösung beim «Süßen» von Naturgas mit einer geeigneten Waschflüssigkeit wie Monoäthanolamin.

2

Das Sulfid ist gewöhnlich in diesen Lösungen als konzentriertes Salz vorhanden, wie Ammoniumsulfid, Natriumsulfid, Kaliumsulfid und ähnliches, die zu verschiedenen Graden ionisiert werden. Ferner kann das Sulfid in ähnlichen polaren Verbindungen vorhanden sein, wie z. B. charakteristisch als Schwefelwasserstofflösungen in Diäthanolamin. Man sollte sich hier vergegenwärtigen, daß Schwefelwasserstoff wegen seiner polaren Beschaffenheit in gewissem Grade in wäßrigen Lösungen löslich ist, selbst bei Nichtvorhandensein eines geeigneten Löslichkeit hervorruftenden Mittels, z. B. löst sich etwa 2,5 ml Schwefelwasserstoff (Dampf) in 1 ml Wasser bei 20° C und 1 ata.

Verständlicherweise richtete man in den vergangenen Jahren die Aufmerksamkeit darauf, Sulfide in der Weise umzuwandeln, daß sie weniger Sauerstoff bedürfen und möglichst eine Form erhalten, die tatsächlichen ökonomischen Wert besitzt. Man hat nun ein Verfahren gefunden, diese Sulfide entweder in wertvollen elementaren Schwefel oder andererseits in Schwefelverbindungen mit reduziertem Sauerstoffbedarf zu verwandeln, so daß sie in Flüsse und Bäche abgeleitet werden können (wenn die Schwefelerzeugung ökonomisch nicht durchführbar ist).

In der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise als Abwasser eine wäßrige Ammoniaklösung von Schwefelwasserstoff durch Berührung mit einem sauerstoffhaltigen Gas mit Hilfe eines festen Katalysators, bestehend aus einem Gemisch von Nickelsulfid und Tonerde, oxydiert.

Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die Umwandlung in der flüssigen Phase, was die Behandlung von Abwässern möglich macht, die im allgemeinen aus industriellen Verfahren der vorher erwähnten Art zur Verfügung stehen. Außerdem erleichtert diese Merkmal die Rückgewinnung von Schwefel, falls gewünscht.

Die sulfidhaltige Lösung kann aus einem beliebigen industriellen Betrieb stammen, wie chemischen Werken, Abwasseraufbereitungswerken und ähnlichen.

Das verwendete Lösungsmittel kann Wasser, Äthanol

oder ein anderes geeignetes organisches Lösungsmittel sein. Gewöhnlich liegt eine wäßrige Lösung vor, die man im allgemeinen als «Abwasser» bezeichnet. In einigen Fällen ist es vorteilhaft, die in diesem Abwasser enthaltenen Sulfide in die entsprechenden Sulfite, Thiosulfate, Sulfate, Dithionate usw. zu verwandeln, da diese sich in einem hohen Oxydationszustand befinden und daher weniger Bedarf an Sauerstoff haben. Andererseits kann das Sulfid in elementaren Schwefel verwandelt werden. In jedem Falle kann das Verfahren der vorliegenden Erfindung die gewünschte Umwandlung bewirken. Hinzu kommt, daß das Sulfid gewöhnlich in geringer Lösungsstärke vorhanden ist, z. B. weniger als 5 Gew.% der Lösung; dennoch arbeitet das erfindungsgemäße Verfahren gleich gut bei einer Lösung von hoher Sulfidkonzentration. Die Lösung enthält gewöhnlich noch andere Bestandteile, die die Löslichkeit des Sulfids in der Lösung erhöhen. Beispiele hierfür sind: Ammoniak, Metallsalze schwacher Säuren, wie Natriumcarbonat, Natriumphosphat und ähnliche organische Basen wie Methylamin, Äthylamin, Äthanolamin, Propanolamin und ähnliche sowie andere dem Fachmann bekannte. Wie schon erwähnt, stellt eine besonders wichtige Klasse von Lösungen die der wäßrigen ammoniakalischen Lösungen von Schwefelwasserstoff dar.

Ein weiteres wichtiges Reaktionsmittel der vorliegenden Erfindung ist Sauerstoff. Er kann in angemessener Form oder Menge vorhanden sein, entweder rein oder mit anderen Gasen gemischt. Wenn in der vorliegenden Erfindung gezeigt wird, wie elementarer Schwefel herzustellen ist, wird Sauerstoff vorwiegend in annähernd stöchiometrischer Menge gebraucht, um die Umwandlung zu erreichen, d. h. von etwa 0,25 bis etwa 1 Mol Sauerstoff auf jedes Mol Sulfid. Wenn man andererseits den Sauerstoffbedarf der Lösung verringern will, um die Ableitung in Flüsse zu ermöglichen, dann sollte Sauerstoff vorzugsweise in überschüssiger stöchiometrischer Menge vorhanden sein, um die Sulfide in Sulfate zu verwandeln, d. h. die Menge muß größer als 2 Mol Sauerstoff pro Mol Sulfid sein.

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Katalysatoren in fester Form. So werden Arbeitsgänge ohne das Problem der Katalysatorenrückgewinnung durchgeführt, das im allgemeinen bei Verwendung von löslichen Katalysatoren vorhanden ist.

Das vorliegende Verfahren wird unter Anwendung eines unlöslichen metallischen Sulfids ausgeübt. Das Metall wird aus der Gruppe Nickel, Kobalt und Eisen gewählt, wobei Nickel bevorzugt wird, weiterhin können Mischungen dieser Sulfide verwendet werden.

Obwohl die Möglichkeit besteht, die vorliegende Erfindung auch in einem Katalysatorbett von festen metallischen Sulfiden durchzuführen, sollten die metallischen Sulfide mit einem geeigneten Trägermaterial gemischt werden. Beispiele für geeignete Trägermaterialien sind: Aktivkohle, wie Holzkohle, Knochenkohle oder ähnliche, die vor Gebrauch aktiviert werden; Tonerde, Kiesel-erde, Zirkonoxyd, Kieselgur, Bauxit, Kohle und anderes natürliches oder synthetisches hoch poröses anorganisches Trägermaterial. Bevorzugtes Trägermaterial sind Tonerde und Aktivkohle. Nickelsulfid gemischt mit Tonerde oder mit Aktivkohle sind die bevorzugten Katalysatoren.

Jede Form, die geeignet ist, metallische Sulfide mit Trägermaterial zu kombinieren, kann verwendet wer-

den, einschließlich Imprägnieren des letzteren durch Eintauchen in eine Salzlösung der metallischen Komponenten mit nachfolgendem Waschen und Trocknen. Der metallische Bestandteil kann dann besonders bei Raumtemperatur durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Sulfid verwandelt werden; andererseits kann zu Beginn des Behandlungsprozesses das Salz zu Sulfid verwandelt werden. In einigen Fällen ist es vorteilhafter, das imprägnierte Trägermaterial vor dem Sulfidieren zu kalzinieren.

Wenn das metallische Sulfid mit einem Trägermaterial gemischt wird, kann die Gewichtsmenge des Metallbestandteils, als Sulfid berechnet, bis zu 60 % oder mehr der Gesamtverbindung ansteigen. Im allgemeinen wird jedoch vorgezogen, im Bereich von etwa 10 bis 40 Gew.% der Gesamtverbindung zu arbeiten.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann in jeder geeigneten Form ausgeführt werden, entweder in einer Beschickung oder kontinuierlich. Man bevorzugt ein Festbettsystem, bei dem sich der Katalysator in einer Oxydationszone befindet. Die Sulfidlösung wird dann entweder im Auf- oder Abwärtsstrom geleitet, und der Sauerstoff läuft entweder im Gleich- oder Gegenstrom.

Wenn das Verfahren der vorliegenden Erfindung angewendet wird, um größere Mengen elementaren Schwefels zu gewinnen, kann der Schwefel beim Abfluß aus der Oxydationszone entweder durch Filtration, Schleudung, Absetzen oder weitere dem Fachmann bekannte Methoden zur Entfernung fester Teilchen aus der Flüssigkeit abgeschieden werden. Der Abfluß aus der Oxydationszone kann auch durch ein Schwefelklärbecken bei entsprechend hoher Temperatur geschehen (Schwefel schmilzt bei etwa 112°C), so daß der Schwefel agglomeriert und dann durch einfaches Abziehen einer unmischnbaren flüssigen Schwefelphase getrennt wird.

In einigen Fällen könnte es von Vorteil sein, die vorliegende Erfindung mehrstufig durchzuführen, um eine vollständige Umwandlung des Sulfids zu erreichen. Zum Beispiel könnte die erste Stufe der Schwefelerzeugung dienen und nach der Schwefelabsonderung erfolgt der Abfluß aus der ersten Stufe in eine zweite, um dort das zurückbleibende Sulfid zu Sulfat zu oxydieren und dadurch das Ableiten dieses Abflusses in Flüsse und Bäche zu ermöglichen. Ferner muß hervorgehoben werden, daß in einigen Fällen der durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung gewonnene sulfidfreie Abfluß erneut dem gerade durchlaufenden industriellen Prozeß zum weiteren Gebrauch zurückgeführt werden kann.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann bei jeder beliebigen Temperatur durchgeführt werden, die von der Umgebungstemperatur aufwärts bis etwa 200°C oder mehr reicht. Wenn man das Verfahren zur Gewinnung elementaren Schwefels anwendet, wird vorzugsweise im Bereich von etwa 0 bis 100°C gearbeitet. Wenn andererseits Sulfat erzeugt werden soll, zieht man den Bereich von etwa 100 bis 200°C vor.

Der angewandte Druck kann jeglicher Druck sein, der die Sulfidlösung in der flüssigen Phase erhält. Im allgemeinen wird Überdruck angewendet, wobei ein Druck von etwa 1,7 bis etwa 10,2 at besonders wirksam ist.

Die Durchlaufmenge und -geschwindigkeit (= LHSV - definiert als Volumen der Sulfidlösung, pro Stunde beschickt, geteilt durch das gesamte Raumvolumen des

Katalysators innerhalb der Oxydationszone) liegt am vorteilhaftesten im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 4,0.

Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Katalysatorbett kann bei Verunreinigung durch absorbierten elementaren Schwefel verworfen oder durch dem Fachmann bekannte Methoden regeneriert werden. Beispiele dafür sind: Verbrennung mit Sauerstoff bei hoher Temperatur gefolgt durch eine Reduktion in Wasserstoff, Erhitzen des Bettes in inerter Atmosphäre bis zur Verdampfungstemperatur von Schwefel, dann Abführen des Schwefels durch ein inertes Gas unter Benutzung einer desorbierenden Flüssigkeit, um den Schwefel zu entfernen.

Die folgenden Beispiele erläutern das Verfahren der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1

Ein Tonerdeträgermaterial wurde durch tropfenweises Fließen eines Tonerde-Hydrosols durch eine Düse oder rotierende Scheibe in ein Ölbad hergestellt. Nach der üblichen Behandlung, Trocknen und Kalzinieren, wurde das Trägermaterial mit einer Nickelnitratlösung in der Weise imprägniert, daß es am Ende einen Nickelgehalt von 20 Gew.% besaß. Nach dem Trocknen wurde das imprägnierte Trägermaterial zwei Stunden lang in einem Luftstrom von etwa 427° C erhitzt, um das Nitrat zu spalten. Danach wurde die Zusammensetzung sulfidiert, indem ein Strom von H₂S bei Zimmertemperatur darübergeleitet wurde.

100 cm³ des gewonnenen Katalysators wurden in eine Reaktionszone gebracht. Ein wäßriger Strom von 1,67 Gew.% Tonerde und 2,35 Gew.% Sulfid und Sauerstoff im Verhältnis von 0,5 Mol Sauerstoff pro Mol Sulfid wurden dann in der Reaktionszone mit dem Katalysator in Berührung gebracht. Die Zone wurde unter einem Innendruck von etwa 3,9 at während des Versuchs gehalten. Das Beschickungsverhältnis wurde auf annähernd 100 ml pro Stunde für die Dauer des Versuchs gehalten, wobei der LHSV-Wert mit 1 festgelegt wurde. Die Versuchszeit betrug 20 Stunden. Der Versuch wurde in eine Reihe von vier Testperioden aufgeteilt, um das Verhältnis der Oxydation als einer Funktion der Reaktionstemperatur zu prüfen. Folgende Resultate wurden erhalten:

Tabelle I

Test Nr.	Temp. °C	Umwandlung von Sulfid ¹ Gew. %	Trennschärfe ² %
1	35	84	95
2	60	84	93
3	90	85	77
4	125	75	68

¹ Basierend auf Sulfidgehalt des wäßrigen Speisestroms.

² Gew.% elementarer Schwefel, bezogen auf insgesamt umgewandeltes Sulfid.

Diese Ergebnisse zeigen die Fähigkeit des Nickelsulfidkatalysators, die gewünschte Umformung des Sulfids auf eine höhere Oxydationsstufe zu bewirken. Insbesondere beweisen diese Ergebnisse, daß durch den Nickelsulfidkatalysator bei angemessener Auswahl der Reaktionsbedingungen ein an elementarem Schwefel reiches Produkt erzeugt werden kann.

Beispiel 2

Ein Tonerde-Trägermaterial, hergestellt wie in Beispiel 1, wurde derart mit einer Kobaltnitratlösung imprägniert, daß die Endverbindung 20 Gew.% Kobalt enthielt. Die erzielte Verbindung wurde bei einer Temperatur von 100° C getrocknet. Danach wurde sie in eine Natriumcarbonatlösung getaucht. Anschließend wurde sie mit Wasser gewaschen, bei 95° C getrocknet und abschließend sulfidiert, indem Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur darübergeleitet wurde.

Der gewonnene Kobaltsulfid-Tonerde-Katalysator wurde zu einem Aktivitätstest verwendet, identisch mit dem in Beispiel 1. Die Ergebnisse dieses Versuchs, dargestellt auf der gleichen Grundlage wie in Beispiel 1, sind folgende:

Tabelle II

Test Nr.	Temp. °C	Umwandlung von Sulfid %	Trennschärfe %
1	35	65	84
2	60	71	79
3	90	75	73
4	125	68	59

Diese Ergebnisse zeigen, daß Kobaltsulfid die gewünschte Umformung bewirken kann, aber unter den gegebenen Bedingungen nicht so gut umwandelt, wie das bevorzugte Nickelsulfid.

Beispiel 3

Ein Tonerde-Trägermaterial, hergestellt wie in Beispiel 1, wurde derart mit einer Eisen-(III)-nitratlösung imprägniert, daß die Endverbindung 10 Gew.% Eisen besaß. Die gewonnene Verbindung wurde dann bei 100° C getrocknet. Ein Strom von gasförmigem Ammoniak wurde dann darüber geleitet. Danach wurde die Verbindung gewaschen, getrocknet und in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 sulfidiert.

Der gewonnene Katalysator wurde einem Aktivitätstest ausgesetzt, dem in Beispiel 1 entsprechend. Die Testergebnisse, auf der gleichen Grundlage wie zuvor, sind folgende:

Tabelle III

Test Nr.	Temp. °C	Umwandlung von Sulfid %	Trennschärfe %
1	35	79	82
2	60	79	82
3	90	81	82
4	125	73	70

Diese Ergebnisse zeigen also, daß Eisensulfid auf Tonerde die gewünschte Reaktion hervorruft. Dieser Katalysator ist bei den gegebenen Bedingungen allerdings nicht so wirksam wie der bevorzugte Nickelsulfidkatalysator von Beispiel 1.

Beispiel 4

Eine im Handel erhältliche Aktivkohle (d. h. bekannt als «Nuchar WA») wurde derart mit einer Nik-

kelnitratlösung imprägniert, daß der Katalysator einen Nickelgehalt von 63 % (basierend auf dem Gewicht des Aktivkohlezusatzes) hatte. Nach dem Trocknen wurde die gewonnene Verbindung mit einem Strom von gasförmigem Ammoniak in Berührung gebracht und dann auf 95° C erhitzt, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen. Danach wurde der Katalysator mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei Zimmertemperatur sulfidiert.

Der erhaltene Katalysator wurde dann einem Aktivitätstest, dem in Beispiel 1 entsprechend, ausgesetzt. Die Testergebnisse waren folgende:

Tabelle IV

Test Nr.	Temp. °C	Umwandlung von Sulfid %	Trennschärfe %
1	35	93	98
2	60	93	96
3	90	92	93
4	125	85	89

Diese Ergebnisse zeigen die besondere selektive Wirkung von Nickelsulfid zur Herstellung von elementarem Schwefel und beweisen eine hervorragende Aktivität dieses Katalysators bei der Oxydation von Sulfid.

Beispiel 5

Dieses Beispiel betrifft die Anwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung für die Oxydation des Sulfids auf eine Stufe über den Elementzustand hinaus, so daß der Bedarf an zusätzlichem Sauerstoff verringert wird und der Abfluß ohne Bedenken in Flüsse und Seen abgeleitet werden kann. Das ist besonders vorteilhaft in Fällen, wo der Sulfidgehalt der Lösung zu niedrig für die wirtschaftliche Rückgewinnung von elementarem Schwefel ist.

Der verwendete Nickelsulfid-Aktivkohlekatalysator war dem in Beispiel 4 entsprechend. Wie vorher wurden 100 cm³ dieses Katalysators in eine Oxydationszone gebracht. Eine Lösung von 1,67 Gew.% Sulfid und 2,35 Gew.% Ammoniak wurden dann in die Zone unter Beimischung von Luft geleistet, so daß das Molverhältnis von Sauerstoff zu Sulfid etwa 3,5 betrug. Bei einem Druck von 6,8 at wurde die Lösung im flüssigen Zustand gehalten. Das Beschießungsverhältnis war derart, daß der LHSV-Wert 1 betrug.

Der Test wurde über eine 12stündige Zeitdauer ausgeführt, aufgeteilt in eine vorbestimmte und eine Testperiode. Die Ergebnisse des Versuchs waren folgende:

Tabelle V

Test Nr.	Zeitdauer	Temp. °C	% Umwandlung von S in Sulfat ¹
1	3	125	97
2	2	150	100
3	2	150	97

¹ Gew.% Schwefel im Abfluß als Sulfat.

Dieses Beispiel bestätigt also deutlich die Fähigkeit der vorliegenden Erfindung, einen Abflußstrom zu

erzeugen, der im wesentlichen keinen eigenen Bedarf an Sauerstoff hat, und folglich zur Ableitung in Bäche, Flüsse und Seen geeignet ist.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Behandlung von Abwässern zwecks Beseitigung von darin enthaltenen löslichen Sulfiden durch deren Umwandlung in elementaren Schwefel und/oder in Schwefelverbindungen mit reduziertem biologischem Sauerstoffbedarf, dadurch gekennzeichnet, daß die Abwässer in Gegenwart eines Nickel-, Eisen oder Kobaltsulfids als festem Katalysator mit einem sauerstoffhaltigen Gas in Berührung gebracht werden.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Abwasser alkalisch ist.

2. Verfahren nach Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Abwasser ein Sulfid eines Alkalimetalls, des Ammoniaks oder eines Amines enthält.

3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallsulfid-Katalysator auf einem Trägermaterial aufgebracht ist.

4. Verfahren nach Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial Tonerde verwendet wird.

5. Verfahren nach Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial Aktivkohle verwendet wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als fester Katalysator Nickelsulfid auf Tonerde verwendet wird.

7. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als fester Katalysator Nickelsulfid auf Aktivkohle verwendet wird.

8. Verfahren nach Patentanspruch oder einem der vorangehenden Unteransprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Berührung bei Temperaturen von 0 bis 200° C erfolgt bei einem Druck, bei dem die Lösung in der flüssigen Phase erhalten bleibt.

9. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß Sauerstoff mit dem Abwasser im Molverhältnis von 0,25 bis 1 pro Mol darin enthaltenes Sulfid in Berührung gebracht und das Sulfid überwiegend zu elementarem Schwefel oxydiert wird.

10. Verfahren nach Unteranspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Berührung bei einer Temperatur von 0 bis 100° C erfolgt.

11. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß Sauerstoff mit dem Abwasser in einem Molverhältnis von über 2 pro Mol darin enthaltenes Sulfid in Berührung gebracht und das Sulfid überwiegend zum Sulfat oxydiert wird.

12. Verfahren nach Unteranspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Berührung bei einer Temperatur von 100 bis 200° C erfolgt.

Universal Oil Products Company
Vertreter: E. Blum & Co., Zürich